

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-333726

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.

H01F 1/34

C01G 49/00

C04B 35/38

(21)Application number : 05-142834

(71)Applicant : MINEBEA CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1993

(72)Inventor : YUGUCHI AKIYO  
KAWASAKI TOSHIHARU  
TOMITA MITSURU

## (54) MANUFACTURE OF HIGH-DENSITY MN-ZN FERRITE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a Mn-Zn ferrite of uniform magnetic characteristics without residual hematite or residual pores by sintering ferrite material with reducing agent in an inert atmosphere.

**CONSTITUTION:** Materials for Mn-Zn ferrite, 62-68mol.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16-28mol.% MnO, and 10-16mol.% CoO, are mixed in a ball mill and baked in a nitrogen atmosphere. After CaO, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CoO are added as additives, all the materials are pulverized in a ball mill. The resulting powder and a reducing agent are mixed at a ratio of 0.05-2.0% by weight in a mortar, and the mixture is compressed into a compact. After heated to 200° C in a nitrogen atmosphere, the compact is sintered at 1200° C in a nitrogen atmosphere containing 0.1% oxygen. This sinter is worked on a hot isostatic press, and then heat-treated.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-333726

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/34	B			
C 0 1 G 49/00	B			
C 0 4 B 35/38	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-142834	(71)出願人	000114215 ミネベア株式会社 長野県北佐久郡御代田町大字御代田4106-73
(22)出願日	平成5年(1993)5月21日	(72)発明者	湯口 昭代 静岡県磐田郡浅羽町浅名1743-1 ミネベア株式会社開発技術センター内
		(72)発明者	川崎 俊治 静岡県磐田郡浅羽町浅名1743-1 ミネベア株式会社開発技術センター内
		(72)発明者	富田 充 静岡県磐田郡浅羽町浅名1743-1 ミネベア株式会社開発技術センター内
		(74)代理人	弁理士 辻 実

(54)【発明の名称】 高密度Mn-Znフェライトの製造方法

## (57)【要約】

【目的】  $Fe_2O_3$  を多く含むMn-Znフェライトの製造方法において、従来のセラミック的手法で残存ヘマタイトも残存気孔も含まず、かつ製品内での磁気特性が均一なMn-Znフェライトを得る製造方法を提供すること。

【構成】 主成分としてモル比で62~68%の $Fe_2O_3$ 、16~28%のMnO及び10~16%のZnOから成り、副成分としてCaO、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 及びCoOの少なくとも1種を含むフェライト材を焼成しMn-Znフェライトを得る製造方法において、フェライト材に還元剤を添加し不活性ガス中で焼成を行うことを特徴とする高密度Mn-Znフェライトの製造方法。還元剤としては、特に制約されるものではないが、フェライト材と均一に混合することができる有機系バインダーを使用するのが好ましい。有機系バインダーとしては、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、グリセリン、ポリエチレンオキシド及びオレイン酸などから選ぶことができる。

	主成分(mol%)			副成分(wt%)			
	$Fe_2O_3$	MnO	ZnO	CaO	$SiO_2$	$ZrO_2$	CoO
実施例1	63.0	22.0	15.0	0.10	0	0.03	0
実施例2	63.0	22.0	15.0	0.08	0.02	0.05	0
実施例3	65.0	25.0	10.0	0.07	0	0.03	0.02
実施例4	67.5	20.5	12.0	0.05	0.02	0.05	0.04
比較例1	63.0	22.0	15.0	0.10	0	0.03	0
比較例2	63.0	22.0	15.0	0.10	0	0.03	0
比較例3	63.0	22.0	15.0	0.10	0	0.03	0
比較例4	53.5	32.5	14.0	0.10	0	0.03	0
比較例5	70.0	18.5	11.5	0.10	0.01	0.07	0.04
比較例6	63.0	22.0	15.0	0	0	3	0

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】主成分としてモル比で62～68%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、16～28%の $\text{MnO}$ 及び10～16%の $\text{ZnO}$ から成り、副成分として $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{CoO}$ の少なくとも1種を含むフェライト材を焼成し $\text{Mn-Zn}$ フェライトを得る製造方法において、フェライト材に還元剤を添加し不活性ガス中で焼成を行うことを特徴とする高密度 $\text{Mn-Zn}$ フェライトの製造方法。

【請求項2】請求項1の焼成において、200℃より不活性ガス雰囲気とし、200～1100℃の範囲で徐々に還元剤の分解と放出酸素の吸収を行い、酸素濃度を制御した不活性ガス雰囲気中で焼成することを特徴とする高密度 $\text{Mn-Zn}$ フェライトの製造方法。

【請求項3】請求項1の還元剤が有機系バインダーであり、その添加量が該フェライト材に対し、重量比で0.05～2.0%であることを特徴とする請求項1の高密度 $\text{Mn-Zn}$ フェライトの製造方法。

【請求項4】請求項1の製造方法により得られた $\text{Mn-Zn}$ フェライトに熱間静水圧プレスを行い、その後、熱処理を行うことを特徴とする高密度 $\text{Mn-Zn}$ フェライトの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高周波トランスなどに使用される高周波低損失 $\text{Mn-Zn}$ フェライト及び磁気ヘッド用コアに使用される高磁束密度、高周波高透磁率の高密度 $\text{Mn-Zn}$ フェライトの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $\text{Mn-Zn}$ フェライトはスイッチング電源におけるトランス材料として多用されているが、近年、電源の小型化、軽量化が進み、その動作周波数が500KHz～1MHzと高い周波数で使用されるようになってきており、将来はそれがさらに1MHz以上へと高周波化が進むものと思われる。このような電源に用いられるトランス材料も高周波でより低損失の材料が要求されてきており、従来の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を50～55モル%含む $\text{Mn-Zn}$ フェライトを使用すると、損失が大きく、発熱するという問題点がある。

【0003】FDD（フロッピーディスク駆動装置）、RDD（固定ディスク駆動装置）、VTR（ビデオテープレコーダ）等を使用される最近の磁気ヘッド材料としては、主として高密度の $\text{Mn-Zn}$ フェライトが使用されている。しかし近年磁気記録における記録密度が向上するとともに、これに用いられる記録媒体は酸化鉄系に代わりより高い保磁力を有したメタル系が多く使用されてきており、従来の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を50～55モル%含む高密度 $\text{Mn-Zn}$ フェライトを用いたヘッドではその飽和磁束密度が低い使用が困難であった。これらの問題点を改善するために $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を60モル%以上含

む、高い飽和磁束密度を有する $\text{Mn-Zn}$ フェライトが知られており、その高い飽和磁束密度のために高周波まで初透磁率が高く、低損失である特徴を有している。

【0004】しかし、このような $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を多く有するような $\text{Mn-Zn}$ フェライトを、従来のセラミック的手法で仮焼、粉碎、焼成して得ようとする、焼成の際、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のスピンル化反応による過剰の酸素の放出のために、焼成体中に多量の気孔および未反応のヘマタイトが残存するとともに、磁気特性が焼成体中で不均一になる問題点がある。また、このような焼成体を熱間静水圧プレス（以下HIP処理という。）処理して高密度化しようとしても、その残存気孔のために高密度化せず、また未反応のヘマタイトのために磁気特性が劣化し、不均一なものになる。

【0005】焼成体中のこのような多量の気孔およびヘマタイトの残存を防ぐには、仮焼を1100℃以上の高温で不活性ガス中で複数回かつ長時間にわたって行い、十分粉体のスピンル化度を上げることにより焼成での放出酸素を低減することはできるが、焼成体が大きくなるとその効果は不十分となり、前記の問題点が依然生じるようになる。またこの場合、仮焼温度が高いため粉体の焼結が起これ、その後の粉碎が困難になるとともに、酸化雰囲気中での焼成はスピンル構造が解離してしまうために、脱灰工程を必要とする有機系バインダーを使用できない。さらに、スピンル化度が高い粉体ほど、焼成における昇温過程での再酸化によるスピンル構造の解離が起これやすいなどの問題点があった。

【0006】特公平4-33756号公報では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を多く含むフェライトの製造方法において、焼成を複数の工程に分けて行い、1250℃より高い温度で焼成を行う方法が提案されているが、焼成工程が複雑な上に焼成温度が高いため、結晶粒の異常成長などが起きてしまう問題点がある。

【0007】また、特開昭63-252929号公報にあるように、フェライト材に用いる粉体に二価の鉄を多量に含む共沈フェライトを使用する方法が提案されており、これを用いると元々スピンル化しているため仮焼をする必要がなく、焼成時での放出酸素量も少なく成るが、共沈粉体を得る工程が複雑な上に原料コストが高くなる問題点がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点を改善しようとするものであり、その目的は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を多く含む $\text{Mn-Zn}$ フェライトの製造方法において、従来のセラミック的手法で残存ヘマタイトも残存気孔も含まず、かつ製品内での磁気特性が均一な $\text{Mn-Zn}$ フェライトを得る製造方法を提供するものである。より具体的には比較的低いスピンル化度の粉体でも、1200℃前後の低い焼成温度で比較的大きい焼成体が残存ヘマタイトを含まず、残存気孔が少ない状態で得られ、磁気特

性が均一な高周波低損失Mn-Znフェライトを得ることを目的とする。さらにこのMn-ZnフェライトをHIP及び熱処理することにより、残存ヘマタイト及び気孔を含まず、高飽和磁束密度でかつ高周波での初透磁率の高い高密度フェライトを得ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記主成分としてモル比で62~68%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、16~28%のMnO及び10~16%のZnOから成り、副成分としてCaO、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>及びCoOの少なくとも1種を含むフェライト材を焼成しMn-Znフェライトを得る製造方法において、該フェライト材に重量比で0.05~2.0%の還元剤を添加し、不活性ガス中で昇温して焼成を行う。また、こうして得られた高密度Mn-ZnフェライトをHIP熱処理することにより、高密度Mn-Znフェライトを得る。

【0010】本発明で使用するフェライト材の主成分はモル比でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62~68%、MnO 16~28%およびZnO 10~16%から成り、飽和磁束密度が5800 G以上の焼成体を得ることができる。これらの主成分を秤量し、混合した後仮焼する。仮焼は粉体のスピネル化度が60~90%程度まで進行するように温度および雰囲気を選択する必要がある。これ以上スピネル化度を上げようとすると焼結が過度に進みすぎ粉砕が困難になり、またこれ以下のスピネル化度では還元剤の効果が十分に働かない。

【0011】仮焼後副成分として、CaO、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>及びCoOの少なくとも1種を所定量加え粉砕する。これらのうちCaO、SiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>は焼成体の抵抗率を上げる効果があり、CoOはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量に応じて異方性定数K<sub>1</sub>を調整する効果があり、いずれも高周波での初透磁率を改善することができる。

【0012】還元剤としては、特に制約されるものではないが、フェライト材と均一に混合することができる有機系バインダーを使用するのが好ましい。有機系バインダーとしては、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、グリセリン、ポリエチレンオキッド及びオレイン酸などから選ぶことができる。還元剤は粉砕時、整粒時あるいは成形時のいずれでも添加できるが、いずれの場合でも粉体と十分混合される必要がある。例えば整粒時、乳鉢などで粉体と十分混練して添加することができる。添加量は粉体のスピネル化に応じて、フェライト材に対し0.05~2.0 wt%の範囲内で添加する。添加量が2.0 wt%以上であると焼成体中にウスタイトなどの異相が生じ磁気特性が悪化し、0.05 wt%以下であると還元剤としての効果が十分に働かず、ヘマタイト及び多量の気孔が残存する。

【0013】なお、従来のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を50~55モル%含むMn-Znフェライトにおいてもこのような還元剤を添加することが知られているが、その目的とすると

ころは微結晶の焼結体を得ようとするものであり、1000℃以下の低温焼成でもヘマタイトを完全に反応させようとするもので、本発明のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を多く含むMn-Znフェライトの場合とは目的が異なるものである。

【0014】還元剤を添加した粉体は成形した後焼成する。焼成の際スピネル化反応にともなう過剰酸素の放出が300~1100℃の範囲で起こるが、この放出酸素は成形体内部まで均一に含まれている還元剤の分解により効果的に吸収され、大きな成形体でも内外とも均一な焼成体になる。焼成は還元剤の効果を十分にするため、不活性ガスの雰囲気で行う。空気などの酸化性ガス中で焼成すると添加した還元剤が酸化分解され、還元剤として機能しなくなる。不活性ガスの導入は200℃が好ましく、これ以上の温度では還元剤の酸化燃焼が一部起こり放出酸素の吸収が不十分となり、またこれ以下の温度では不活性ガスの一部が無駄となってしまう。不活性ガスとしてはアルゴン、ヘリウムおよび窒素などから選ぶことができる。その後、不活性ガス中で、またはより好ましくは酸素濃度を制御した不活性ガス中で焼成温度1150~1250℃の範囲で保持した後、降温する。

【0015】このようにして得られたフェライト焼成体を高密度フェライトとする場合には焼成体をHIP処理する。HIP処理の条件は特に制約されるものではないが、結晶粒の成長を抑えながら高密度化するために、焼成温度より30~100℃低い温度で、圧力500~1500 kg/cm<sup>2</sup>範囲で行うのが好ましい。HIP処理された高密度フェライトは、HIP処理による内部歪除去のために熱処理される。熱処理の条件は内部歪が除去されれば特に制約されるものではないが、フェライト内部の気孔の再生あるいは表面部の劣化を防ぐために、酸素濃度を制御した不活性ガス雰囲気中で700~1000℃の範囲で行うのが好ましい。

【0016】

【作用】上述のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を多く含むMn-Znフェライトの製造方法によれば、従来のセラミック的手法によって残存ヘマタイトが全くなく、残存気孔が少ない状態で得られるため、磁気特性が均一で、高周波で低損失な比較的大きいフェライト焼成体を得ることができる。また、この焼成体をHIP処理および熱処理することによって、残存ヘマタイト及び気孔を含まず、また、製品内での磁気特性が均一で、高飽和磁束密度でかつ高周波で初透磁率の高い高密度フェライトを量産性良く提供することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。主成分としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnOおよびZnOを図1に示す組成範囲で選び、これをボールミルで混合し、窒素中で800~1000℃で、5時間仮焼した。これに副成分としてCaO、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>およびCoOを図1に示



す範囲でそれぞれ添加し、ボールミルで粉碎した。このフェライト原料粉に還元剤を図2に示す種類および範囲でそれぞれ、乳鉢を用いて混合添加し、 $50 \times 50 \times 10$  mmのブロック状に成形した。そして、この成形体を $200^\circ\text{C}$ より窒素雰囲気中で昇温し、 $0.1\%$ の酸素を含む窒素雰囲気中で $1200^\circ\text{C}$ 、6時間焼成して焼成体を得た。この焼成体のブロック内部の残存異相及び残存気孔の有無を調べた。また、ブロックの中心部及び表面部から外径 $5\text{ mm } \phi$ 、内径 $3\text{ mm } \phi$ 、厚さ $0.5\text{ mm t}$ のリングを加工し、 $5\text{ MHz}$ での初透磁率 $\mu_i$ 及び相対損失係数 $\tan \delta / \mu_i$ を測定した。それらの結果を図3に示す。

【0018】さらに、この焼成体を、アルゴン雰囲気中で $1130^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ kg/cm}^2$ の条件下で3時間HIP処理を行い、さらに酸素を $20\text{ ppm}$ 含む雰囲気中で $850^\circ\text{C}$ 、6時間熱処理した。こうして得られた高密度フェライトのブロック内部の残存異相、残存気孔およびクラックの有無を調べた。またブロックの中心部から外径 $5\text{ mm } \phi$ 、内径 $3\text{ mm } \phi$ 、厚さ $0.5\text{ mm t}$ のリングを加工し、 $100\text{ e}$ での飽和磁束密度 $B_s$ および $1\text{ MHz}$ 、 $10\text{ MHz}$ での初透磁率 $\mu_i$ を、同様に表面部からリングを加工し、初透磁率 $\mu_i$ の測定を行った。それらの結果を図4に示す。

【0019】以上の結果から明らかなように、本発明に従う図3の実施例1～4のMn-Znフェライトにおいては、焼成品内部に異相がなく、また気孔も少ないために、内部及び表面部での磁気特性が均一で、高周波での損失が小さいことがわかる。これに対して、還元剤を添加しない比較例1、あるいはその添加量が適当でない比較例2、3のMn-Znフェライトでは、焼成品内部に異相などの欠陥を残し、磁気特性も大きく低下する。また、主成分の組成が本発明の範囲外にある比較例4、5及び本発明の副成分を含まない比較例6のMn-Znフェライトでは、焼成品内部には欠陥は残さないが、高周波での初透磁率の低下や損失の増大が起きる。

【0020】また、これらの焼成品を処理して得られた

高密度Mn-Znフェライトにおいても、処理品内部に異相及び気孔がなく、高飽和磁束密度で高周波での初透磁率が高く、その処理品内部及び表面部でのばらつきも少ないものであることがわかる。これに対して、還元剤を添加しない比較例1、あるいはその添加量が適当でない比較例2、3の高密度フェライトでは、処理品内部に欠陥を残し、磁気特性も大きく低下する。また、主成分の組成が本発明の範囲外にある比較例4、5及び本発明の副成分を含まない比較例6の高密度フェライトでは、処理品内部に欠陥は残さないが、飽和磁束密度の低下や高周波での初透磁率の低下が起きる。

【0021】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のMn-Znフェライトの製造方法にあつては、主成分としてモル比で $62 \sim 68\%$ の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $16 \sim 28\%$ の $\text{MnO}$ 、および $10 \sim 16\%$ の $\text{ZnO}$ から成り、副成分として $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CoO}$ の少なくとも1種を含むフェライト材に重量比で $0.05 \sim 2.0\%$ の還元剤を添加し、不活性ガス中で焼成を行うために、スピネル化反応にともなう過剰の酸素の放出を防ぐことができ、 $1200^\circ\text{C}$ 前後の低い焼成温度で、磁気特性が均一で高周波で低損失な比較的大きいMn-Znフェライト焼成体を得ることができる。また、この焼成体をHIP処理及び熱処理することにより、製品内でのばらつきが少なく、高飽和磁束密度でかつ高周波で初透磁率の高い高密度Mn-Znフェライトを量産性良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例と比較例の含有成分を対比した図表図

【図2】還元剤の種類と添加量を示す図表図

【図3】本発明の実施例と比較例の特性を対比した図表図

【図4】本発明の実施例と比較例の他の特性を対比した図表図

【図1】

	主成分 (mol%)			副成分 (wt%)			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CoO
実施例1	63.0	22.0	15.0	0.10	0	0.03	0
実施例2	63.0	22.0	15.0	0.08	0.02	0.05	0
実施例3	65.0	25.0	10.0	0.07	0	0.03	0.02
実施例4	67.5	20.5	12.0	0.05	0.02	0.05	0.04
比較例1	63.0	22.0	15.0	0.10	0	0.03	0
比較例2	63.0	22.0	15.0	0.10	0	0.03	0
比較例3	63.0	22.0	15.0	0.10	0	0.03	0
比較例4	53.5	32.5	14.0	0.10	0	0.03	0
比較例5	70.0	18.5	11.5	0.10	0.01	0.07	0.04
比較例6	63.0	22.0	15.0	0	0	3	0

【図2】

	還元剤の種類および添加量	
	種類	添加量 (wt%)
実施例1	グリセリン	0.20
実施例2	ポリビニルアルコール	0.08
実施例3	ポリアクリルアミド	0.80
実施例4	グリセリン	1.60
比較例1	無し	—
比較例2	ポリビニルアルコール	0.03
比較例3	ポリビニルアルコール	2.20
比較例4	オレイン酸	0.05
比較例5	ポリアクリルアミド	1.20
比較例6	グリセリン	0.50

【図3】

	焼成品内部の 状況	初透磁率 (5MHz)		相対損失係数 (5MHz, $\times 10^{-4}$ )	
		焼成品 内部	焼成品 表面部	焼成品 内部	焼成品 表面部
実施例1	良好	1040	1010	2.6	2.6
実施例2	良好	910	920	3.0	2.7
実施例3	良好	960	930	2.5	2.9
実施例4	良好	860	890	2.9	2.6
比較例1	ヘマタイト及 び気孔多い	270	480	4.8	3.7
比較例2	ヘマタイト 有り	440	620	3.5	3.2
比較例3	ウスタイト 有り	220	180	5.7	6.4
比較例4	良好	720	740	18.5	17.7
比較例5	良好	460	450	9.2	8.8
比較例6	良好	690	710	15.6	14.8

【図4】

	処理品内部の 状況	飽和磁 束密度 (G)	初透磁率			
			処理品の内部		処理品の表面部	
			1MHz	10MHz	1MHz	10MHz
実施例1	良好	5920	1070	810	1040	820
実施例2	良好	5870	1020	740	1010	760
実施例3	良好	6180	1010	890	1040	860
実施例4	良好	6230	980	820	950	800
比較例1	ヘマタイト及 び気孔有り	4700	320	280	560	510
比較例2	ヘマタイト 有り	5410	550	490	840	680
比較例3	ウスタイト 及びクラック有り	3820	280	210	240	180
比較例4	良好	5270	2800	540	2830	520
比較例5	良好	5310	670	280	660	250
比較例6	良好	5880	1020	180	1030	160